

УДК 674.812:543

Г.И.Перехожих, Н.И.Коршунова,  
И.В.Перехожих  
(Уральский лесотехнический  
институт)

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ИЗМЕНЕНИЙ, ПРОИСХОДЯЩИХ ПРИ ГОРЯЧЕМ ПРЕССОВАНИИ ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ

В изучении древесины, ее основных составляющих и изменений, происходящих в древесине при различных модификациях, метод инфракрасной спектроскопии находит все большее применение. До недавнего времени этот метод использовался в основном в исследовании целлюлозы и лигнина. Инфракрасная спектроскопия непосредственно древесины – новое, более сложное направление. Интерпретация отдельных полос поглощения является трудной задачей, так как все химические составляющие древесины вносят вклад в спектральную кривую инфракрасной абсорбции и на одном и том же волновом числе поглощают различные функциональные группы.

Жамлер, Лангеталь, Харрингтон с сотрудниками [1] изучили ИК-спектры древесины ряда австралийских и североамериканских пород и дали отнесение отдельных полос поглощения. В нашей стране ИК-спектроскопическими исследованиями отдельных древесных компонентов и самой древесины занимается ряд исследовательских коллективов под руководством Пилипчука Ю.С., Жбанкова Р.Г. и др. В последние годы в Латвийском институте химии древесины проводится большая работа в этой области, в частности разработан метод количественной интерпретации ИК-спектров [2,3,4,6].

В данной работе методом ИК-спектроскопии проведено сравнение древесины осины и пихты, исследованы изменения, происходящие при горячем прессовании осинового сырья.

## Сравнение ИК-спектров древесины хвойных и лиственных пород

На рисунке представлены ИК-спектры древесины пихты и осины, снятые с помощью спектрофотометра UR -20 (кривые 1 и 2). Древесные образцы исследовались в размолотом виде, запрессованные в бромистый калий.

Сравнивая ИК-спектры пихты и осины, можно заметить, что они имеют различия и по характеру спектра и по интенсивности поглощения отдельных характеристических полос. В области  $1730-1720 \text{ см}^{-1}$  в спектре осины наблюдается интенсивная полоса с максимумом при  $\nu = 1730 \text{ см}^{-1}$  и едва заметное плечо при  $1720 \text{ см}^{-1}$ , в спектре пихты полоса значительно меньше, и она расщепляется на два максимума  $1730$  и  $1720 \text{ см}^{-1}$  одинаковой интенсивности. Поглощение в этой области имеет сложную природу и обусловлено валентными колебаниями  $C=O$  в ацетильных, карбоксильных и  $\beta$ -карбонильных группах [1,7,8]. Работой [4] установлена прямопропорциональная зависимость между относительной интенсивностью полосы поглощения при  $\nu = 1730 \text{ см}^{-1}$  и содержанием ацетильных групп в древесине. Повышенное содержание гемицеллюлоз и ацетильных групп в осине по сравнению с пихтой обусловило значительное увеличение интенсивности этой полосы.

Рассматриваемые ИК-спектры различны в области  $1700-1600 \text{ см}^{-1}$ . В спектре осины наблюдается полоса поглощения с максимумом около  $1600 \text{ см}^{-1}$ , которую относят к бензольному кольцу лигнина [1,6,9]. В спектре пихты — одна широкая полоса поглощения с максимумом  $1625 \text{ см}^{-1}$ , поглощение же бензольного кольца отдельно не проявляется. Известно, что за поглощение в интервале  $1700-1600 \text{ см}^{-1}$  ответственны карбонильные группы древесины [1,10]. Наличие в ИК-спектрах размытых полос поглощения, имеющих различные максимумы для осины и пихты, объясняется различием в природе и количестве их карбонильных групп. Поглощение полосы  $1650 \text{ см}^{-1}$  обусловлено также адсорбированной влагой [1,11].

Различия в характере гемицеллюлозных полисахаридов, сравниваемых древесных пород, преобладание ксилана в осине и глюкоманнана в пихте и различия в составе лигнина находят отражение в ИК-спектрах в областях  $1500-1300$ ,  $1260-1240$  и  $900-800 \text{ см}^{-1}$ .

Относительные интенсивности полос поглощения ИК-спектров  
для исходных и прессованных образцов осины

Частота, см <sup>-1</sup>	Величина относительной оптической плотности (ВООП+ %)			
	Измельченная древесина		Цельная древесина	
	Исходная	Плитный ма- териал	Исходная	Модифицирован- ная
1740	1,26±0,00	1,18±0,05	1,05±0,03	0,89±0,05
1650	0,89±0,01			
1605	0,95±0,02	0,93±0,00	0,63±0,04	0,68±0,01
1505	1,00±0,00	1,00±0,00	1,00±0,00	1,00±0,00
1465	1,44±0,03	1,23±0,02	1,39±0,03	1,37±0,07
1425	1,57±0,02	1,39±0,08	1,40±0,05	1,22±0,23
1375	1,76±0,07	1,53±0,02	1,58±0,05	1,49±0,07
1335	1,57±0,04	1,47±0,07	1,48±0,05	1,45±0,07
1260-				
1240	2,16±0,11	1,76±0,18	1,95±0,10	1,77±0,09
1165	2,65±0,02	2,28±0,12	2,27±0,12	2,09±0,15
1120	3,52±0,05	2,83±0,16		
1060	4,20±0,11	3,07±0,12		
1050			3,01±0,43	3,09±0,24
1040		2,94±0,16		
910	0,67±0,04	0,69±0,05	0,46±0,08	0,54±0,04
850			0,11±0,01	0,14±0,05
3640	1,02±0,00	0,53±0,00	0,60±0,08	0,42±0,08
3540	2,14±0,06	1,06±0,00	2,33±0,18	1,79±0,23
3440	2,75±0,07	2,36±0,00	2,79±0,32	2,39±0,35
3340	2,66±0,07	1,90±0,00	2,62±0,05	1,93±0,19
3240	1,71±0,16	1,16±0,01	1,38±0,09	1,14±0,19
3140	0,74±0,08		0,41±0,06	0,36±0,07
2945	0,74±0,08	0,53±0,21	1,12±0,03	0,93±0,06
2900	0,90±0,02	0,74±0,07		
2845	0,34±0,00	0,42±0,00		

Полосы поглощения  $1460$ ,  $1425$  и  $1375\text{ см}^{-1}$  относят к СН-колебаниям метильных и метоксильных групп лигнина, целлюлозы и гемицеллюлозы, деформационным колебаниям ОО-групп и концевым  $\text{CH}_3$ -в ацетильных группах [1,4,6,7,8,9,10]. Повышенное содержание метоксильных групп за счет сирингильных единиц лигнина и большее количество гемицеллюлоз в осине обусловили, по-видимому, увеличение интенсивности поглощения в области  $1500\text{--}1300\text{ см}^{-1}$  в спектре осины по сравнению со спектром пихты. Поглощение в интервале  $1260\text{--}1240\text{ см}^{-1}$  обусловлено валентными колебаниями ацетильных и карбоксильных групп в ксилане и валентными колебаниями С-О в лигнине, причем полоса  $1235\text{ см}^{-1}$  характеризует лигнин лиственных, а полоса  $1265\text{ см}^{-1}$  – лигнин хвойных [1]. В сравниваемых спектрах наблюдается для осины одна полоса поглощения с максимумом  $1250\text{ см}^{-1}$ , для пихты – два максимума –  $1235$  и  $1270\text{ см}^{-1}$ . Большую интенсивность поглощения в области  $900\text{--}800\text{ см}^{-1}$  в спектре пихты следует отнести, по мнению Лианга и Харрингтона, за счет глюкоманнанов.

В ИК-спектрах хвойных и лиственных пород интервал  $3600\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  представляется одной широкой полосой поглощения, обусловленной гемицеллюлозами, целлюлозой и лигнином, которую относят к валентным колебаниям гидроксильных групп, включенных в водородные связи [1,6]. Наблюдается некоторое уменьшение интенсивности поглощения в спектре пихты по сравнению со спектром осины (рис.1). В области  $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$  поглощение создается валентными колебаниями  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2$  и  $-\text{CH}$  групп, причем происходит наложение отдельных полос [1,6,7]. Основная доля поглощения в этой области обусловлена целлюлозой и гемицеллюлозами, в меньшей степени – лигнином [6]. В спектре пихты поглощение в интервале  $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$  представлено в виде одной полосы с максимумом  $2920\text{ см}^{-1}$ . В спектре осины наблюдаются полосы при  $2940$  и  $2890\text{ см}^{-1}$  и плечо при  $2850\text{ см}^{-1}$ . Такое расхождение находится в согласии с характером поглощения в рассмотренной выше области деформационных колебаний указанных групп ( $1600\text{--}1300\text{ см}^{-1}$ ).

## Сравнение ИК-спектров исходного сырья и прессованных древесных материалов

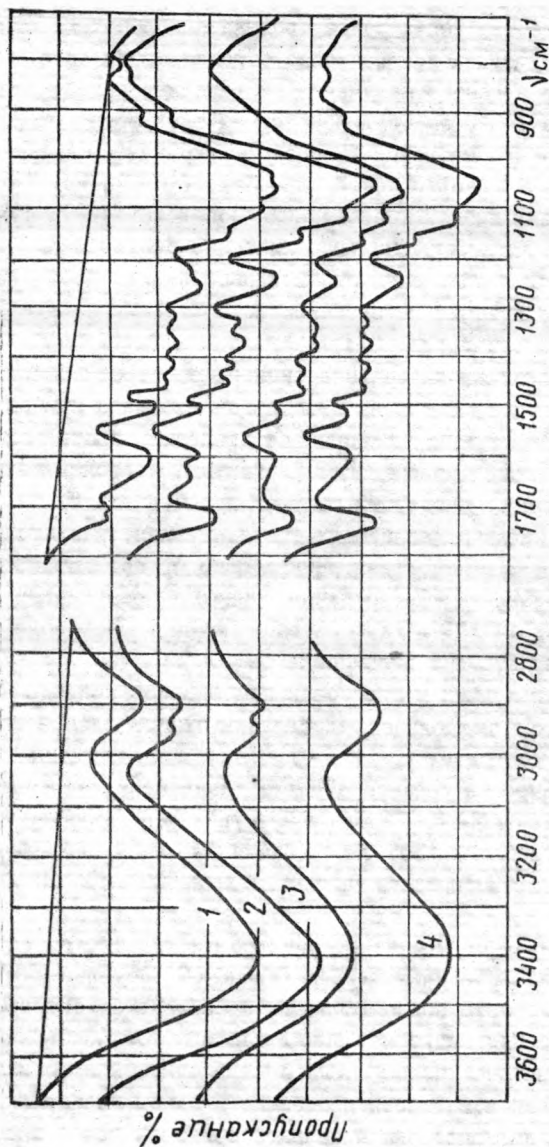
В последние годы все большее внимание уделяется количественной обработке ИК-спектров древесных компонентов и самой

древесины. Метод количественной оценки основных полос поглощения имеет преимущества перед ранее применявшимся качественным методом, так как учитывается величина отраженного и рассеянного в образце инфракрасного излучения и величина поглощения, обусловленная неодинаковой толщиной исследуемых образцов [12]. Интенсивность полос поглощения ИК-спектра выражается в виде величины относительной оптической плотности (ООП), которая пропорционально зависит от концентрации соответствующих функциональных групп. Величины ООП вычисляются с применением метода базисной линии. Чтобы исключить влияние толщины исследуемого образца при вычислении оптической плотности, используется метод внутреннего стандарта [12].

В наших исследованиях сравнивались ИК-спектры исходного осинового сырья и полученных из него путем горячего прессования материалов. Изменения в ИК-спектре древесины пихты при ее модификации приведены в работе [13]. Плитный материал из измельченного осинового сырья был получен путем пьезотермической обработки без добавления связующих, по следующему режиму: удельное давление 2,5 МПа, температура плит пресса 180°C, влажность исходного сырья - 20%. Цельная осиновая древесина с исходной влажностью 12-13% в виде брусков подвергалась модификации под давлением 8,5 МПа и температуре 165°C.

ИК-спектры исходных и прессованных образцов приведены на рисунке (кривые 2,3,4) в таблице представлены относительные оптические плотности основных полос поглощения, рассчитанные как средние арифметические трех образцов с указанием  $\sigma$ -среднего квадратического отклонения. В качестве внутреннего стандарта выбрана полоса поглощения 1505  $\text{см}^{-1}$ . Базисная линия проведена в виде касательной в интервалах частот 1800 и 800  $\text{см}^{-1}$  и 2 и 3600-2800  $\text{см}^{-1}$ .

Количественная обработка ИК-спектров исходного сырья и пластиков показала различие их в величине ООП отдельных полос поглощения и некоторую неидентичность сравниваемых спектров в характере полос. Как видно из данных таблицы, количественные изменения интенсивностей полос поглощения в плитном материале из измельченного осинового сырья произошли в одном направлении с изменениями в модифицированной цельной осиновой древесине, но в большей степени. В области 1740  $\text{см}^{-1}$  наблюдается интенсивный



ИК-спектры образцов: 1 - пихты, 2 - осины, 3 - плитного материала из измельченного осинового сырья; 4 - модифицированной осиновой древесины.

пик и намечается слабое плечо при  $1720\text{ см}^{-1}$ , которое становится более заметным в спектрах пластиков. После прессования интенсивность поглощения полосы  $1740\text{ см}^{-1}$  уменьшилась, что можно объяснить отщеплением ацетильных групп углеводов в результате гидролитических процессов. В работе Ю.С.Пилипчука [5] высказано предположение, что область поглощения  $1735\text{--}1750\text{ см}^{-1}$  соответствует сложноэфирным связям между лигнином и углеводами, и уменьшение ее интенсивности можно объяснить разрывом этих связей. Поглощение групп в этой области обусловлено также колебаниями ацетильных и карбоксильных групп, причем максимум поглощения карбоксильных групп сдвинут в сторону  $1700\text{ см}^{-1}$ . Появление дополнительного плеча  $1720\text{ см}^{-1}$  связано, возможно, с увеличением количества карбоксильных групп при прессовании.

В результате гидролитического расщепления углеводов наблюдается довольно значительное уменьшение интенсивности в областях  $1380$ ,  $1260$ ,  $1240$  и  $1160\text{ см}^{-1}$ . Максимум при  $\nu = 1380\text{ см}^{-1}$  связан с поглощением, вызываемым деформационными колебаниями концевых  $-\text{CH}_3$  в ацетильных группах [4], полоса поглощения при  $1260\text{ см}^{-1}$  вызвана наличием сложноэфирной связи  $\text{C-O-C}$  между ацетильными группами и углеводами древесины [1,4]. Частоту  $1160\text{ см}^{-1}$  соотносят с асимметричными валентными колебаниями  $\text{C-O-C}$  в целлюлозе и гемицеллюлозах [1,8].

В спектре пластика из измельченной осиновой древесины (рисунок кривая 3) в области  $1650\text{ см}^{-1}$  наблюдается исчезновение пика поглощения, что может явиться следствием уменьшения количества адсорбированной влаги или изменения содержания карбонильных групп в древесине при ее модификации.

В области  $1060\text{ см}^{-1}$  полоса поглощения имеет два максимума – при  $1040$  и  $1060\text{ см}^{-1}$  по сравнению с поглощением в этом интервале в спектре исходной древесины (рисунок кривая 2). В работе [6] подчеркивается тесная связь между поглощением в области  $1060\text{--}1040\text{ см}^{-1}$  и внутренним строением исследуемых образцов древесины. Возможно, и в нашем случае изменения в ИК-спектре произошли в результате перестройки молекулярной структуры при прессовании.

Из лигниновых полос в ИК-спектре древесины можно выделить  $1595$ ,  $1425$ ,  $1250$  и  $840\text{ см}^{-1}$  [1,6,8,9]. По данным табл. 1 видно, что деметилирование лигнина – уменьшаются интенсивности полос



1425  $\text{см}^{-1}$  (деформационные колебания метоксильных групп лигнина [1,8] ) и 1250  $\text{см}^{-1}$  (валентные колебания С-О в лигнине [1])

Значительные количественные изменения произошли в интервале 3600-3000  $\text{см}^{-1}$ , поглощение здесь обусловлено валентными колебаниями гидроксильных групп. Интервал 3570-3450  $\text{см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям ОН-групп, включенных во внутримолекулярные водородные связи, а 3400-3200  $\text{см}^{-1}$  - в межмолекулярные водородные связи [1,6] . Наблюдается уменьшение интенсивности поглощения в этой области в спектрах пластиков, уширение полосы и некоторое смещение максимума в сторону более низких частот (3430  $\text{см}^{-1}$  в спектре исходного образца и 3390  $\text{см}^{-1}$  в спектре пластиков). Этот факт может свидетельствовать о возникновении дополнительного количества межмолекулярных связей вследствие реакций поликонденсации, имеющих место при горячем прессовании древесного сырья.

## В ы в о д ы

1. Сравнение ИК-спектров хвойной и лиственной древесных пород выявило соответствие различия их химического состава с неидентичностью спектров по характеру и по величине интенсивности отдельных полос поглощения.

2. Проведенные исследования показали, что метод инфракрасной спектроскопии дает возможность предполагать процессы, происходящие в древесине при ее модификации. При горячем прессовании древесного сырья по принятым режимам, возможно, протекают следующие процессы: отщепление ацетильных групп, гидролитическое разложение полисахаридов, термическое расщепление лигнина, а также конденсационные процессы, в результате чего получены прочные и водостойкие материалы.

## Литература

1. Harrington K.J., Higgins H.G., Mitchell A.J. *Infrared Spectra of Eucalyptus regnans F. Muell and Pinus radiata D. Don.* 1964, т 18.

2. Карклинь В. Б., Эрншь П.П. Инфракрасная спектроскопия древесины и ее основных компонентов. 1. Количественное сравнение инфракрасных спектров в исследовании древесины и лигнина. В сб.: "Химия древесины", Рига, "Зинатне", 1971, № 7.



3. Карклинь В. Б., Эриньш П. П., Шенфелде А. К., Дэинтара М. А. Инфракрасная спектроскопия древесины и ее основных компонентов. II. Влияние способа приготовления древесины для спектрографирования на характер ее ИК-спектра. В сб.: "Химия древесины", Рига, "Зинатне", 1971, № 7.

4. Карклинь В. Б., Эриньш В. П., Цините В. А., Шенфелде А. К. Инфракрасная спектроскопия древесины и ее основных компонентов. III. Определение содержания ацетильных групп в березовой древесине методом инфракрасной спектроскопии. В сб.: "Химия древесины", Рига, "Зинатне", 1971, № 7.

5. Пилипчук Ю. С., Пен Р. Э., Финкельштейн В. В. К вопросу о природе связи между лигнином и другими компонентами древесины. Изв. высш. уч. заведений. "Лесной журнал", 1965, № 3.

6. Карклинь В. Б., Охерина Е. Я. ИК-спектроскопия древесины и ее основных компонентов. IX. Начальные положения количественной интерпретации ИК-спектра березовой древесины. В сб.: "Химия древесины", Рига, "Зинатне", 1975, № 4.

7. *Michell A.J., Watson A.J., Higgins H.G. An Infrared Spectroscopic Study of Delignification of Eucalyptus regnans. TAPPI, 1965, №9, m.48.*

8. *Liang C.Y., Bassett K.H., Megimmes E.A. and Marchessault R.H. Infrared Spectra of Crystalline Polysaccharides. VII. Thin Wood Sections. TAPPI, 1960 m.43, №12.*

9. *Kolboe J., Ellefsen O. Infrared Absorption of Lignin. A Discussion of Some Recent Results. TAPPI, 1962, m.45, №12.*

10. *Hergert H.Z. IR-Spectra of Lignin and Related Compounds. II Conifer Lignin and Model Compounds. J. Org. Chem., 1960, m.45.*

11. Шаблыгин М. В., Никитина О. А., Соловова С. А., Михайлов Н. В. Методика учета влияния воды на ИК-спектры целлюлозы. "Высокомолекулярные соединения", 1972, т. XIV/A, № 10.

12. Кесслер И. Методы инфракрасной спектроскопии в

химическом анализе. М., "Мир", 1964,

13. Перехожих И. В., Перехожих Г. И.,  
Коршунова Н. И. Изменения в древесине при трансфор-  
мации ее в лигноуглеводный древесный пластик (цельный). В сб.:  
"Древесные плиты и пластики". Свердловск, изд. УЛТИ, 1975.  
( Тр. УЛТИ, вып. 2 )